

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-157417

(43)Date of publication of application : 17.06.1997

(51)Int.Cl. C08J 7/00
C08J 7/00
C08G 73/10

(21)Application number : 07-345183

(71)Applicant : TORAY ENG CO LTD
REITETSUKU KK

(22)Date of filing : 06.12.1995

(72)Inventor : KOYAMA MINORU
AKITA MASANORI
SUZUKI ATSUSHI

(54) SURFACE MODIFICATION OF POLYIMIDE RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To carry out the subject modification so as to enable a remarkable improvement in adhesiveness (adhesion) of a polyimide resin and the production of a multilayer polyimide film excellent in bonding strength by carrying out the irradiation treatment of the surface of the polyimide resin with ultraviolet rays in the presence of an oxidizing agent and then etching the treated surface with another oxidizing agent.

SOLUTION: The irradiation treatment of the surface of a polyimide resin with ultraviolet rays is carried out in the presence of (A) the first oxidizing agent (preferably hydrogen peroxide or a hypochlorite) and the treated surface is then etched with (B) the second oxidizing agent (preferably a permanganate). The resin is preferably a polyimide compound comprising a diphenyltetracarboxylic acid and p-phenylenediamine, especially a polyimide film and the concentration of the component (A) is preferably about 0.005-10%.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157417

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/00	3 0 4		C 0 8 J 7/00	3 0 4
	C F G			C F G A
C 0 8 G 73/10	N T F		C 0 8 G 73/10	N T F

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-345183

(22) 出願日 平成7年(1995)12月6日

(71) 出願人 000219314

東レエンジニアリング株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目4番18号

(三井ビル2号館)

(71) 出願人 594066132

レイテック株式会社

埼玉県川越市芳野台1丁目103番54

(72) 発明者 小山 稔

神奈川県茅ヶ崎市松風台11-13

(72) 発明者 秋田 雅典

滋賀県大津市大江一丁目1番45号 東レエンジニアリング株式会社内

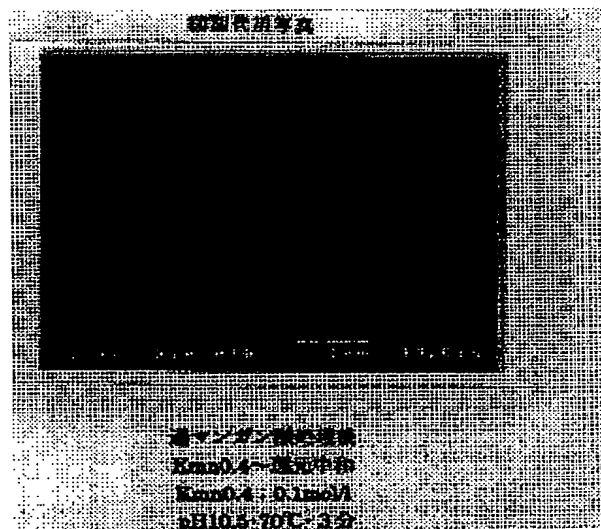
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド樹脂の表面改質方法

(57) 【要約】

【課題】 特定のポリイミド樹脂に限定されず、全てのポリイミド樹脂について十分に満足し得る程度に接着性を向上させ得る表面改質方法を得る。

【解決手段】 過酸化水素又は次亜塩素酸塩等の第1酸化剤の存在下においてポリイミド樹脂の表面を紫外線照射処理し、次いで、過マンガン酸塩等の第2酸化剤によりエッチングする。よって、図8のSEM写真のように微小凹凸の表面を形成する事ができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリイミド樹脂表面を、第 1 酸化剤の存在下で紫外線照射処理した後、第 2 酸化剤でエッチングすることを特徴とするポリイミド樹脂の表面改質方法。

【請求項 2】 ポリイミド樹脂が、ジフェニルテトラカルボン酸と P-フェニレンジアミンとからなるポリイミド化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリイミド樹脂の表面改質方法。

【請求項 3】 ポリイミド樹脂が、ポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポリイミド樹脂の表面改質方法。

【請求項 4】 第 1 酸化剤が、過酸化水素又は次亜塩素酸塩であると共に第 2 酸化剤が、過マンガン酸塩であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 に記載のポリイミド樹脂の表面改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミド樹脂の表面改質方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリイミド樹脂は、耐熱性、絶縁性、電気的特性等に優れているので、広く実用に供されている。しかし、分子安定性の為に、他の材料との接着性又は密着性（以下、接着性という。）が劣り、それ故、接着性を向上させるべく各種の表面改質方法が試みられている。

【0003】例えば、その一つとして、特開平 3-52936 号公報や特開平 6-87964 号公報において開示されている、紫外線照射処理による方法が挙げられるが、前者（特開平 3-52936 号公報）は、空気雰囲気下で紫外線照射処理を行うのに対し、後者（特開平 6-87964 号公報）は、アミン化合物ガス等の特定雰囲気下で紫外線照射処理を行う点で相違している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これら従来の紫外線照射式表面改質方法は、ポリイミド樹脂の接着性を向上させ得るといっても、ピロメリット酸系の特定のポリイミド樹脂に限定されており、市販の全てのポリイミド樹脂について十分に満足し得る程度に、飛躍的に向上させ得る訳ではないから、更なる向上が必要とされ、特に、日進月歩的に、より微細パターンの形成が要求されつつある多層ポリイミドフィルムの製造において、それが顕著である。

【0005】本発明は、このような事に鑑み、ポリイミド樹脂の接着性の飛躍的向上を図るべく各方面から鋭意検討の結果、酸化剤（例えば、過酸化水素等）の存在下で紫外線照射処理した後、前記酸化剤と異なる他の酸化剤（例えば、過マンガン酸塩等）でエッチングすればよい事を見出したものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本願に係るポリイミド樹脂の表面改質方法は、ポリイミド樹脂表面を、第 1 酸化剤の存在下で紫外線照射処理した後、第 2 酸化剤でエッチングすることを特徴とするものである。

【0007】なお、ポリイミド樹脂は、ジフェニルテトラカルボン酸と P-フェニレンジアミンとからなるポリイミド化合物であるのが好ましく、また、その形態については、ポリイミドフィルムであるのが好ましく、また、第 1 酸化剤は、過酸化水素又は次亜塩素酸塩であるのが好ましいと共に第 2 酸化剤は過マンガン酸塩であるのが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において、ポリイミド樹脂は、いかなる形態のものであってもよいが、その代表例としてポリイミドフィルムが挙げられる。

【0009】かかるポリイミドフィルムは、テトラカルボン酸とジアミンとの組合せからなるポリイミド樹脂を主成分とするものが好ましく、これに属するものとして、ピロメリット酸と PP'-ジアミノジフェニルエーテルとからなるポリイミドフィルム（例えば、東レデュポン株式会社製の“カプトン”、鐘淵化学株式会社製の“アピカル”）や、ジフェニルテトラカルボン酸と P-フェニレンジアミンとからなるポリイミドフィルム（例えば、宇部興産株式会社製の“ユープレックス S”）、及び、ジフェニルテトラカルボン酸と PP'-ジアミノジフェニルエーテルとからなるポリイミドフィルム（例えば、宇部興産株式会社製の“ユープレックス R”）が挙げられる。

【0010】また、第 1 酸化剤として、酸素、オゾン、過酸化水素、次亜塩素酸及びその塩（次亜塩素酸塩）等を使用することができる。これらの酸化剤は、180～300nm の波長領域の紫外線を吸収して活性なラジカル、OH ラジカル、OR ラジカル、塩素ラジカル等を生成することが知られているが、ポリイミドも紫外線を吸収し、分子が励起されて反応が起り易くなるものと考えられる。

【0011】なお、それらの光化学反応は、ポリイミドフィルム面の『気体と固体』及び『液体と固体』の境界面だけにおいて起る為、ポリイミドフィルムの本質的特性（耐熱性、絶縁性、電気的特性等）を劣化させることなく、その表面だけを改質することができる。

【0012】また、第 1 酸化剤として、酸素やオゾン等の気体を使用する場合には、空气中又は当該気体中においてポリイミドフィルムに紫外線を照射すればよく、また、過酸化水素、次亜塩素酸又はその塩（次亜塩素酸塩）を使用する場合には、水溶液中にポリイミドフィルムを漬浸して紫外線を照射すればよい。

【0013】また、ポリイミド樹脂は、一般に撥水性が強いので、これを第 1 酸化剤水溶液に浸漬させる場合には、予め、苛性ソーダ水溶液のような濡れ性を付与する

性質の薬品で前処理を行うと、より効果的である。なお、使用時の第1酸化剤水溶液の濃度は、0.005%～10%程度であればよいが、経済性や取扱いの面からして0.05%～3%程度が好ましい。

【0014】また、第1酸化剤として、過酸化水素を使用する場合には、100～300ppmの微量の鉄イオンを共存させて反応させるのが好ましく、これにより、反応促進化が図れ、極めて有効である。これらの光反応は、通常、常温～50℃程度で行うことができる。

【0015】また、紫外線の光源として、低圧水銀灯、中高圧水銀灯、krfエキシマレーザ装置等を用いることができるが、これらは、放射される光の波長分布は異なっている、いずれも、ポリイミドフィルムの表面改質に有効と思われる250nm前後の波長の光を発することができ、しかも、工業用の大容量ランプを入手することが可能である。

【0016】また、第1酸化剤の存在下で紫外線照射処理したポリイミドフィルムの表面を、エッチング処理する際に用いられる第2酸化剤として、過マンガン酸塩、クロム酸及びその塩（例えば、無水クロム酸硫酸、重クロム酸カリ）などが挙げられるが、このエッチング処理は、ポリイミドフィルムと金属との接着（密着）強度を飛躍的に向上させる点で重要である。

【0017】なお、ポリイミド樹脂は、そのポリマーの種類によって差はあるが、一般に、酸に強くアルカリに弱いので、ポリイミドフィルム表面のみを改質する為には、酸性又はpH10、40℃～80℃程度の条件下で処理するのが望ましい。

【0018】よって、第1酸化剤の存在下、紫外線照射された後、第2酸化剤でエッチングされたポリイミドフィルムの表面は、その光酸化及びエッチング効果により、無数の凹凸が形成された状態になる（図2、4、6、8参照）。

【0019】以下、このような一連の処理によって表面改質されたポリイミドフィルムに、通常の無電解銅メッキやスパッターによって金属薄膜を形成するか、接着剤を用いて金属箔を接着することにより、夫々二層ポリイミドフィルム又は三層ポリイミドフィルムを製造することができる。

【0020】なお、無電解メッキやスパッターにより0.1～0.2μmの薄膜銅を形成した二層ポリイミドフィルムは、そのままアイディティブ法による回路形成用基材として使用し得るのみならず、更に、金属薄膜上に全面電解メッキ（5～30μm）を行い、従来の厚膜銅ポリイミドフィルムに代る物としても利用することができる。

【0021】また、かかる二層ポリイミドフィルムは、後述の実施例からしても明らかなように、外観接着性（密着性）が良好で、この基材を用いて得られた微細回路の電気特性（線間絶縁特性）も極めて良好である。

【0022】

【実施例】

【実施例1】…宇部興産（株）製のポリイミドフィルム“ユービレックスS”の試片10cm×10cm（厚み25μm）を、1%苛性ソーダ水溶液に1分間浸漬し、次いで、第1酸化剤の3%過酸化水素水溶液に2分間浸漬した後、1g/lの硫酸第一鉄を溶解した水溶液に浸漬してウシオ電気株式会社製の高圧水銀灯UM10Z（100W）を10cmの距離で4分間、紫外線照射した。

【0023】次いで、紫外線照射を終えた試片を水洗し、第2酸化剤として、シプレイファーマーイースト社（日本国）製のサーキュボジットMLBプロモーター213（0.1N過マンガン酸塩、pH10）を用い、これで70℃、3分間エッチング処理し、更に、同社製サーキュボジットMLBニュートライザー216-2（pH3）で40℃、3分間処理し、水洗後、風乾した。

【0024】次いで、その試片を、同社製クリーナーコンディショナー1175により、70℃、5分間の処理を行い、続いて、水洗した。メッキ核付けとして同社製キャタボジット44に、40℃で5分間浸漬し、水洗後、同社製アクセレレータ19Eに、室温で5分間の活性化処理を行った。

【0025】次いで、メッキ浴として、同社製オムニード1580を用い、30℃で2分間、無電解ニッケルメッキを行い、更に、同社製キューボジット250を用いて、45℃で3分間無電解銅メッキを行った後、電気銅メッキを行い、厚さ8μmの銅被膜を形成させた。

【0026】得られた銅メッキ膜の外観は良好であり、JIS、C-6481に定められた方法に従って、被膜とポリイミド間の接着（密着）強度を測定したところ、6.86N/cm（約0.7kgf/cm）であった。

【0027】【実施例2】…紫外線照射を3分間、行った事以外の条件は、実施例1と同一条件で処理し、かつ、接着（密着）強度を測定したところ、5.88N/cm（約0.6kgf/cm）であった。

【0028】【比較例1】…紫外線照射を行わない事以外の条件は、実施例1と同一条件で処理し、かつ、接着（密着）強度を測定したところ、0～0.5N/cmであった。

【0029】【実施例3】…試片として、宇部興産（株）製のポリイミドフィルム“ユービレックスR”（厚み25μm）を用いると共に、紫外線照射を3分間、行った事以外の条件は、実施例1と同一条件で処理し、かつ、接着（密着）強度を測定したところ、3.92N/cmであった。

【0030】【比較例2】…紫外線照射を行わない事以外の条件は、実施例3と同一条件で処理し、かつ、接着（密着）強度を測定したところ、0～0.5N/cmであった。

【0031】[実施例4]…試片として、東レデュポン株式会社製の“カプトンN”（厚み50 μ m）を用いると共に、紫外線照射を2分間、行った事以外の条件は、実施例1と同一条件で処理し、かつ、接着（密着）強度を測定したところ、1.96N/cmであった。

【0032】[比較例3]…紫外線照射を行わない事以外の条件は、実施例4と同一条件で処理し、かつ、接着（密着）強度を測定したところ、0~0.5N/cmであった。

【0033】[実施例5]…第1酸化剤として、0.1%次亜塩素酸を用いると共に、紫外線照射を3分間、行った事以外の条件は、実施例1と同一条件で処理し、かつ、接着（密着）強度を測定したところ、2.2N/cmであった。なお、紫外線照射を行わない方の面側の接着（密着）強度は、0.5N/cmであった。

【0034】[実施例6]…試片として、宇部興産（株）製のポリイミドフィルム“ユープレックスR”（厚み25 μ m）を用い、また、第1酸化剤として、0.1%次亜塩素酸を用いると共に紫外線照射を3分間、行った事以外の条件は、実施例1と同一条件で処理し、かつ、接着（密着）強度を測定したところ、3.92N/cmであった。なお、紫外線照射を行わない方の面側の接着（密着）強度は、0.5N/cmであった。

【0035】[実施例7]…試片として、東レデュポン株式会社製の“カプトンN”（厚み50 μ m）を用い、また、第1酸化剤として、0.1%次亜塩素酸を用いると共に、紫外線照射を3分間、行った事以外の条件は、実施例1と同一条件で処理し、かつ、接着（密着）強度を測定したところ、2.94N/cmであった。なお、紫外線照射を行わない方の面側の接着（密着）強度は、0.5N/cmであった。

【0036】[比較例4]…試片として東レデュポン株式会社製の“カプトンH”（厚み50 μ m）を用い、この試片を第1酸化剤としての空気中において、波長が248nm、周波数が100HzのKrFエキシマレーザーを用いて紫外線照射（エネルギー密度が240nJ/cm²で照射エネルギーが約10J/cm²で照射）処理した。

【0037】次いで、この試片上にスパッタリングによって0.2 μ m厚の銅被膜を形成し、更に、電気銅メッキを行って銅被膜を厚さ8 μ mに成長させた試片の接着（密着）強度を測定したところ、10.78N/cm（約1.1kgf/cm）であった。

【0038】[実施例8]…宇部興産株式会社製のポリイミドフィルム“ユープレックスS”の試片10cm×10cm（厚み25 μ m）を、1%苛性ソーダ水溶液に1分間浸漬し、次いで、第1酸化剤の3%過酸化水素水溶液に2分間浸漬した後、1g/lの硫酸第一鉄を溶解した水溶液に浸漬してウシオ電気株式会社製の高圧水銀灯UM10Z（100W）を用いて3分間、紫外線照射

した。なお、試片より10cmの距離で照射した。

【0039】次いで、紫外線照射を終えた試片を、第2酸化剤の0.1N過マンガン酸塩を用い、pH10で70℃、3分間エッチング処理し、更に、シプレイファースト社（日本国）製サーキュボジットMLBニュートライザー216-2（pH3）で40℃、3分間処理し、水洗後、乾燥させた。

【0040】次いで、この試片上にスパッタリングによって0.2 μ m厚の銅被膜を形成し、更に、電気銅メッキを行って銅被膜を厚さ8 μ mに成長させた試片の接着（密着）強度を測定したところ、8.00N/cm~8.50N/cm（約0.8kgf/cm~約0.86kgf/cm）であった。

【0041】また、この銅被覆試片を、脱イオン水で85℃、30分間の熱処理を行って接着（密着）強度を測定したところ、7.50~8.50N/cmであった。

【0042】次いで、この二層（銅・ポリイミド）試片を用いて、フォトレジストを塗布後、露光→アルカリ現像→フラッシュエッチングにより、線巾35 μ m、線間ピッチ70 μ mの回路を形成し、線間絶縁抵抗値を測定した結果、1.2X10¹² Ω （JIS、C-5016）であった。

【0043】[実施例9]…宇部興産株式会社製のポリイミドフィルム“ユープレックスS”の試片10cm×10cm（厚み50 μ m）を、実施例8と同じ条件で第1酸化剤の存在下で紫外線照射を行った後、無水クロム酸20gと濃硫酸500mlを水1lに溶解させた水溶液に浸漬し、70℃で20分間加熱処理を行い、更に、0.1N-HClに室温で3分間浸漬した後、水洗乾燥した。

【0044】次いで、上述の方法で表面改質のポリイミドフィルム試片に、チバガイギー社の二液混合型エポキシ接着剤“アラルダイト”（主剤AW-106、硬化剤HV-953Uの1:1混合液）約5 μ mを塗布し、その上に厚さ50 μ mの銅箔を重ね、ホットプレスで140℃、140kgf/cm²で2分間加熱し、更に、90℃の温風乾燥機で30分間加熱した。得られた三層銅張りポリイミドフィルムの接着（密着）強度を、JIS、C-5016に従って測定した結果、その接着（密着）強度は20N/cmであった。

【0045】一方、上述の表面改質処理を行わない“ユープレックスS”の場合の接着（密着）強度は、1.2N/cm以下であった。なお、実施例9において表面改質の“ユープレックスS”の表面に無数のサブミクロンオーダーの凹凸が観察され、従って、良好に表面改質が行われている事が判明した。

【0046】[実施例10]…東レデュポン株式会社製のポリイミドフィルム“カプトンN”及び宇部興産株式会社製のポリイミドフィルム“ユープレックスS”の試片（10cm×10cm）夫々について、1%の苛性ソ

ーダ水溶液に1分間浸漬し、表面の濡れ性を付与した後、第1酸化剤の3%過酸化水素水溶液に浸漬して、表面を過酸化水素水で置換した後、1g/lの硫酸第1鉄塩を含有したpH=2の水溶液に浸漬し、27Wの低圧水銀灯で2分間、紫外線照射を行った。

【0047】次いで、第2酸化剤の0.1N過マンガン酸カリ水溶液でpH=10、80℃で3分間加熱処理を行い、更に、ヒドロキシルアミン・硫酸水溶液を用いて40℃で3分間還元処理を行い、水洗乾燥した。

【0048】次いで、上記表面改質を行った二種類のフィルム表面に、チバガイギー社の二液混合型エポキシ接着剤“アラルダイト”（主剤AW-106、硬化剤HV-953Uの1:1混合液）約5μmを塗布し、更に50μmの膜厚の銅箔を重ね、ホットプレスで140℃、140kgf/cm²で、2分間加熱圧着し、更に90℃の温風乾燥機で30分間乾燥し、三層銅ポリイミドフィルムを得た。

【0049】得られたフィルムの接着強度をJIS、C-5016に従って測定した結果、表面改質“カプトンN”の接着（密着）強度は、30N/cm以上でフィルム自体が破断した。

【0050】同時に行った未改質品の“カプトンN”の接着（密着）強度は、4N/cmであった。また、“ユーピレックスS”の場合は、表面改質品の接着（密着）強度は、21N/cmであり、未改質品の接着（密着）強度1N/cmに比べると、その接着性は大巾に向上していた。

【0051】なお、宇部興産（株）製のポリイミドフィルム“ユーピレックスS”の試片10cm×10cm（厚み50μm）について、過酸化水素（第1酸化剤）の存在下で紫外線照射処理しただけのもの（以下、Aという。）及び、Aを過マンガン酸塩（第2酸化剤）でエッチング処理したものを（以下、Bという。）を用いて、スパッタレート0.1μm/minでAr気流中で銅スパッタを行い、更に、電気銅メッキを行い、膜厚8μmの銅被膜を形成した。

【0052】かかるA、Bの表面のSEM写真は、図1～8の通りである。なお、図1、3、5、7はAの表面状態を、そして、図2、4、6、8はBの表面状態を夫々示している。

【0053】これらからして明らかなように、過マンガン酸塩処理を行ったBは、Aに比べて表面の微小凹凸が多く、常態及び85℃熱処理後の接着（密着）強度（ビ

ール強度）を測定した結果、Aは4.1N/cm（湿熱後0.7N/cm）、Bは7N/cm（湿熱後7.4N/cm）であった。このように、Bの接着（密着）強度は、Aに比べて湿熱処理による強度低下が小さい。

【0054】

【発明の効果】上述のように、本発明に係る表面改質方法によると、ポリイミド樹脂の接着（密着）性を飛躍的に向上させる事ができ、従って、接着強度（又は密着強度）の優れた多層ポリイミドフィルム等の基板を製造する事ができる。なお、特定のポリイミド樹脂に限定されず、市販の全てのポリイミド樹脂について十分に満足し得る程度に接着（密着）性を向上させる事ができるので、一段と汎用化を図る事もできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】宇部興産（株）製のポリイミドフィルム“ユーピレックスS”の試片10cm×10cm（厚み50μm）について、過酸化水素（第1酸化剤）の存在下で1分間、紫外線照射処理しただけの試片のSEM写真である。

【図2】図1に示される試片を過マンガン酸塩（第2酸化剤）でエッチング処理した後のSEM写真である。

【図3】宇部興産（株）製のポリイミドフィルム“ユーピレックスS”の試片10cm×10cm（厚み50μm）について、過酸化水素（第1酸化剤）の存在下で2分間、紫外線照射処理しただけの試片のSEM写真である。

【図4】図3に示される試片を過マンガン酸塩（第2酸化剤）でエッチング処理した後のSEM写真である。

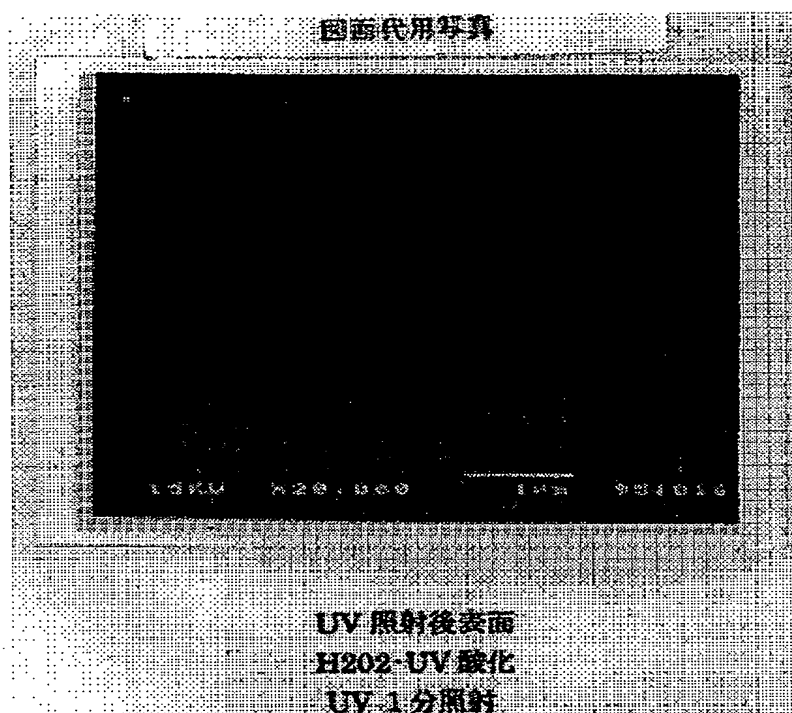
【図5】宇部興産（株）製のポリイミドフィルム“ユーピレックスS”の試片10cm×10cm（厚み50μm）について、過酸化水素（第1酸化剤）の存在下で3分間、紫外線照射処理しただけの試片のSEM写真である。

【図6】図5に示される試片を過マンガン酸塩（第2酸化剤）でエッチング処理した後のSEM写真である。

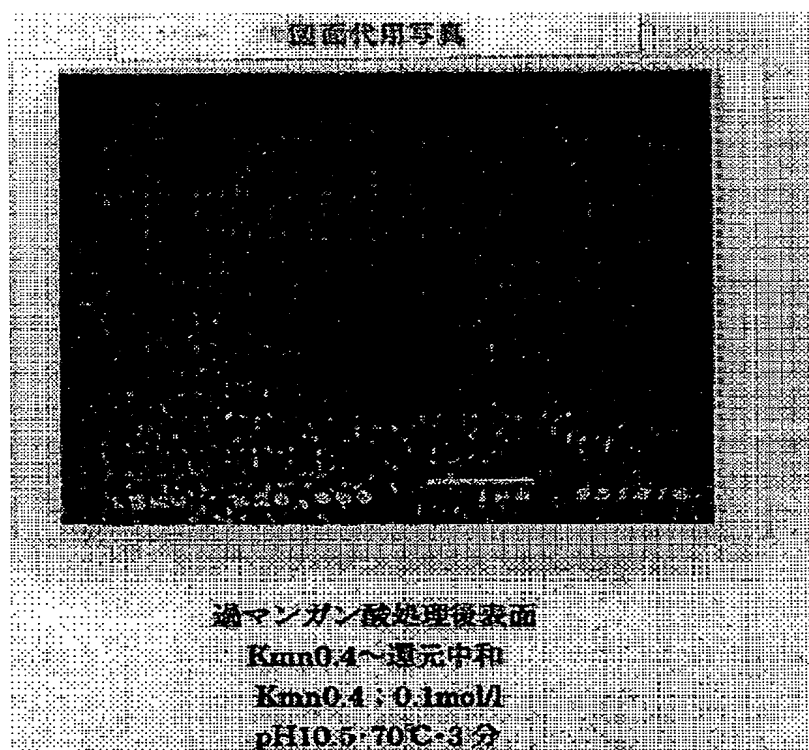
【図7】宇部興産（株）製のポリイミドフィルム“ユーピレックスS”の試片10cm×10cm（厚み50μm）について、過酸化水素（第1酸化剤）の存在下で4分間、紫外線照射処理しただけの試片のSEM写真である。

【図8】図7に示される試片を過マンガン酸塩（第2酸化剤）でエッチング処理した後のSEM写真である。

【図1】



【図2】



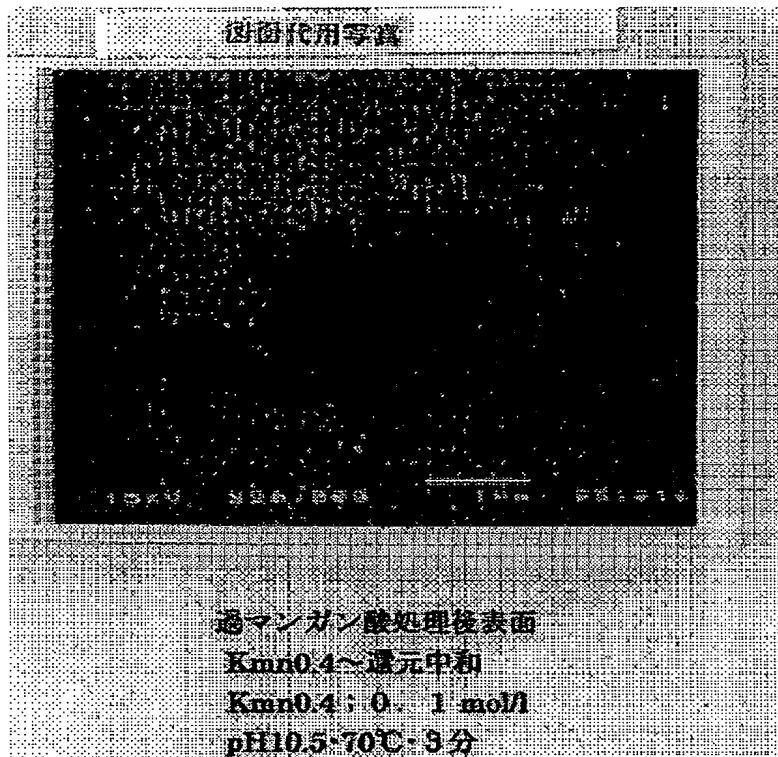
【図3】



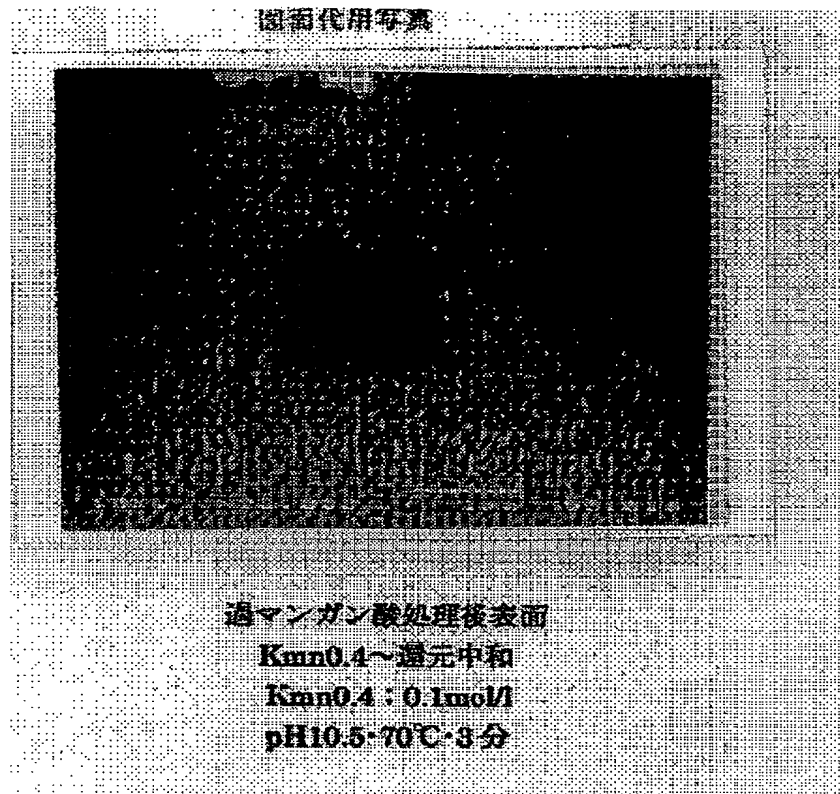
【図5】



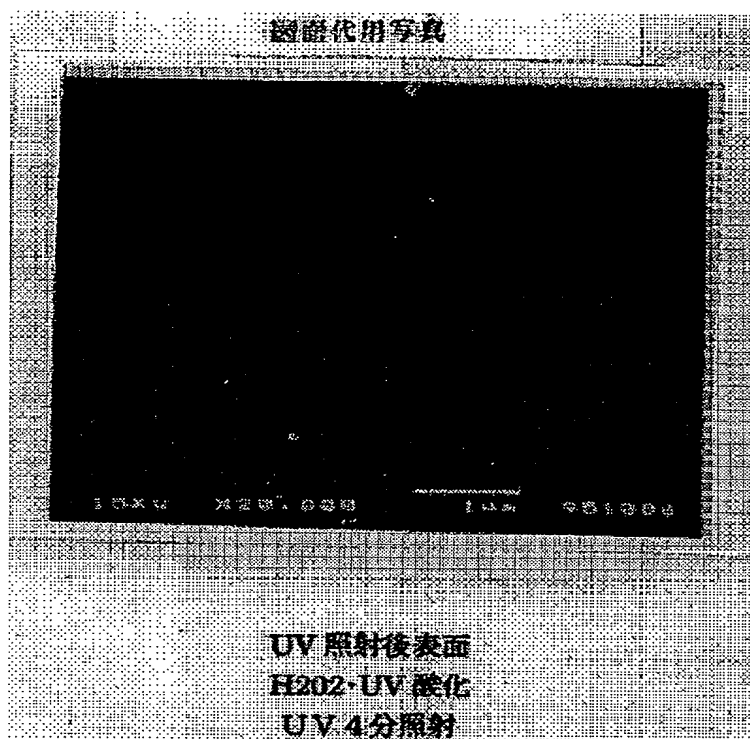
【図4】



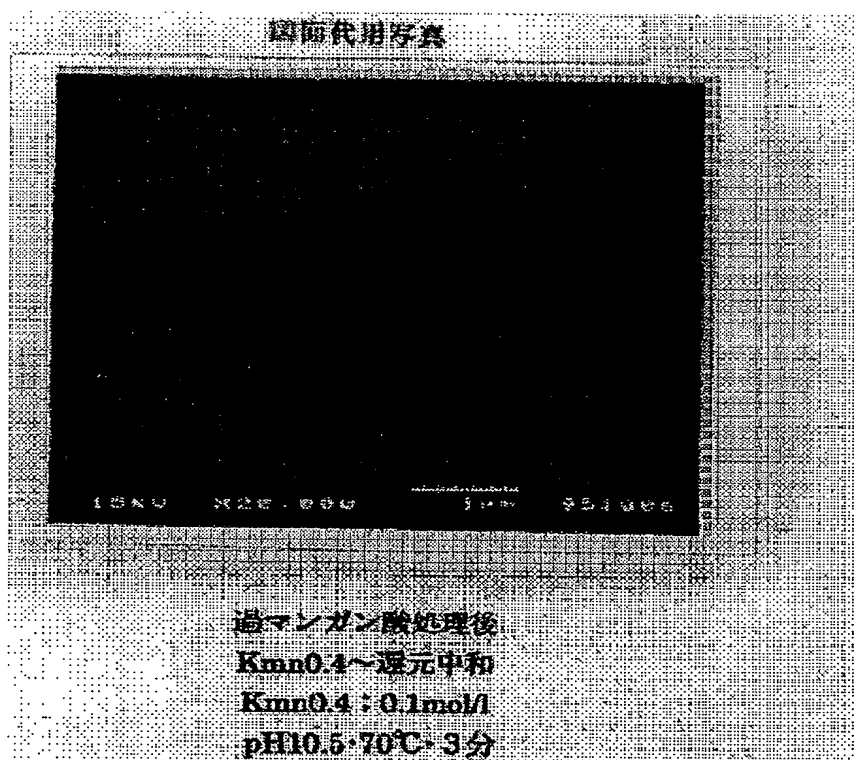
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 篤

埼玉県川越市芳野台 1 丁目 103 番 54 レイ
テック株式会社内